

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 819 821

②① N° d'enregistrement national : **01 00944**

⑤① Int Cl⁷ : C 09 J 123/08, C 09 J 7/02

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 24.01.01.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : ATOFINA Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : LAURICHESSE CHRISTIAN.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.07.02 Bulletin 02/30.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ UTILISATION D'UN HMA ETHYLENE/ACRYLATE DE 2-ETHYLHEXYLE POUR LA FABRICATION D'ARTICLES
TELS QUE DES EMBALLAGES.

⑤⑦ L'invention a pour objet l'utilisation pour la fabrication
d'articles d'un adhésif thermofusible (HMA) comprenant:
- 20 à 50 % en poids d'un copolymère (A) éthylène/
acrylate de 2-éthylhexyle, ayant un MFI d'au moins 5 et
comprenant 25 à 45 % en poids d'acrylate de 2-éthylhexyle;
- 35 à 55 % en poids d'une résine tackifiante ou d'un mé-
lange de résines tackifiantes;
- 10 à 30 % en poids d'une cire ayant un point de fusion
supérieur à 50°C, avantageusement entre 60 et 70°C;
- éventuellement des charges, des stabilisants et/ ou
des antioxydants; ledit HMA ayant un temps ouvert compris
entre 10 et 20 secondes, avantageusement entre 12 et 15
secondes et un temps de prise compris entre 1 et 10 secon-
des, avantageusement entre 5 et 7 secondes. L'invention a
également pour objet un emballage comprenant un tel
HMA.

FR 2 819 821 - A1



DESCRIPTION

La présente invention concerne l'utilisation d'un adhésif thermofusible (HMA) à base d'un copolymère de l'éthylène et d'un (méth)acrylate d'alkyle en particulier l'acrylate de 2-éthylhexyle pour la fabrication d'articles ainsi qu'un emballage comprenant un tel adhésif thermofusible.

La demande de brevet PCT/FR98/02409 de la demanderesse décrit déjà des adhésifs de type HMA comprenant des (méth)acrylates lourds de type acrylate de 2-éthylhexyle apportant une meilleure tenue à basse température par comparaison avec l'acrylate de butyle ou d'éthyle applicables à basse température, par exemple entre 130 et 150°C.

La demanderesse a en effet découvert que des alkyles ayant au moins 5 atomes de carbone donnaient de bonnes propriétés à basse température aux HMA.

L'invention vise à utiliser des adhésifs thermofusibles (Hot Melt Adhesive ou HMA) présentant des performances applicatives améliorées telles que meilleure tenue à froid du joint de colle, facilité de mise en œuvre avec un temps ouvert et un temps de prise faible, une grande résistance à chaud et une bonne stabilité thermique avec une bonne adhésion aussi bien à froid qu'à chaud.

Les adhésifs thermofusibles sont des matériaux thermoplastiques solides à température ambiante et qui par chauffage deviennent des liquides visqueux.

Les adhésifs HMA sont déposés à chaud sous forme d'un liquide visqueux sur un substrat tel que par exemple un ruban en papier, en carton ou en polyamide, un substrat en polyester, en bois ou polyoléfinique sur lequel on applique un autre substrat de telle manière que l'HMA soit pris en sandwich entre les deux substrats. Par refroidissement jusqu'à la température ambiante, on obtient la solidarisation des deux substrats l'un à l'autre grâce à l'HMA.

Les HMA utilisés dans l'invention ont des applications diverses notamment dans des domaines tels que :

- l'emballage de produits surgelés destinés à être stockés en congélateur ou en chambres froides nécessitant un adhésif résistant aux basses températures ;
- l'emballage de produits lourds, nécessitant un adhésif performant ;
- les colles à bois, la reliure, l'automobile, le bâtiment entre autre.

Dans le domaine de l'emballage, ces HMA sont appliqués, après mise en forme du flan de l'emballage, sur les rabats de ce dernier et permettent le maintien en forme dudit emballage, selon l'invention. Les emballages concernés sont en carton ou similaire.

5

L'invention est relative à l'utilisation pour la fabrication d'articles d'un adhésif thermofusible (HMA) comprenant :

10

- 20 à 50 % en poids d'un copolymère (A) éthylène/acrylate de 2-éthylhexyle, ayant un MFI d'au moins 5, avantageusement entre 5 et 100, et comprenant 25 à 45 % en poids d'acrylate de 2-éthylhexyle ;
- 35 à 55 % en poids d'une résine tackifiante ou d'un mélange de résines tackifiantes ;
- 10 à 30 % en poids d'une cire;
- éventuellement des charges, des stabilisants et/ou des antioxydants ;

15

et ayant un temps ouvert compris entre 10 et 20 secondes, avantageusement entre 12 et 15 secondes et un temps de prise compris entre 1 et 10 secondes, avantageusement entre 5 et 7 secondes.

20

L'invention est également relative à un emballage comprenant un adhésif thermofusible (HMA) comprenant :

25

- 20 à 50 % en poids d'un copolymère (A) éthylène/acrylate de 2-éthylhexyle, ayant un MFI d'au moins 5, avantageusement entre 5 et 100, et comprenant 25 à 45 % en poids d'acrylate de 2-éthylhexyle ;
- 35 à 55 % en poids d'une résine tackifiante ou d'un mélange de résines tackifiantes ;
- 10 à 30 % en poids d'une cire;
- éventuellement des charges, des stabilisants et/ou des antioxydants ;

30

et ayant un temps ouvert compris entre 10 et 20 secondes, avantageusement entre 12 et 15 secondes et un temps de prise compris entre 1 et 10 secondes, avantageusement entre 5 et 7 secondes.

Dans la suite du texte, il sera fait référence à différents tests ou méthode de mesure permettant de montrer les propriétés des HMA utilisés dans l'invention.

35

Point de trouble :

Pour déterminer le point de trouble : On chauffe l'HMA à 175°C et on dépose une goutte de cet HMA sur le bulbe d'un thermomètre ASTM. La température à laquelle le trouble apparaît au cours du refroidissement constitue le point de trouble.

Lorsque le point de trouble est inférieur à 60°C environ, ceci indique une bonne compatibilité entre les constituants de l'adhésif thermofusible.

Viscosité BROOKFIELD :

5 Cette viscosité est mesurée à 170°C avec une aiguille 27 selon la norme ASTM D3236.

SAFT ou PAFT :

10 Le test SAFT (ou Shear Adhesion Failure Temperature) mesure la capacité d'un adhésif thermofusible à résister à une force statique de 500 g en cisaillement sous l'effet d'une montée régulière en température de 0,4°C/min.

 Le test PAFT (ou Peel Adhesion Failure Temperature) mesure la capacité d'un adhésif thermofusible à résister à une force statique de 100 g en pelage sous l'effet d'une montée régulière en température de 0,4°C/min.

15 Dans les deux cas, on note la température à laquelle on observe la rupture du joint de colle.

Temps ouvert et temps de prise :

20 Temps ouvert et temps de prise sont déterminés sur appareil OLINGER. Le test consiste à déposer un trait d'adhésif thermofusible de 0,1 g à l'aide d'une buse sur une plaque de carton de 50 mm à 65 mm de côté. Une autre plaque de carton de même dimension est appliquée sur le joint de colle avec une pression de 1 Kg/cm². Les deux plaques de carton sont ensuite collées l'une contre l'autre pendant un temps défini sous une certaine pression.

25 Le temps de prise est défini comme le temps au bout duquel on obtient au moins 80 % de défibrage après séparation des deux plaques de carton.

 Le temps ouvert est défini comme la période pendant laquelle le trait de colle ne permet plus d'obtenir une adhésion suffisante entre les deux plaques de carton caractérisant une absence de défibrage.

30

Adhésion à basse température :

35 La mesure de l'adhésion à basse température consiste à déposer un trait d'adhésif thermofusible à 170°C sur une plaque de carton de 50 à 65mm de côté puis d'appliquer immédiatement une plaque de carton de même dimension manuellement sur le joint de colle. L'assemblage ainsi réalisé est laissé au repos durant 24 heures à 23°C puis est placé dans une enceinte climatisée entre -20 et -50°C durant 24 heures avec une humidité relative de 50 %. On détermine ensuite le type de

rupture lorsque l'on procède à la séparation des deux plaques de carton. On parle alors de défilage ou de non-défilage du carton.

Température Bille Anneau :

5 Une bille en acier d'une masse spécifiée est placée sur un échantillon d'adhésif contenu dans un anneau métallique aux dimensions spécifiées. L'appareillage est chauffé à une vitesse constante définie. Le point de ramollissement est la température à laquelle l'échantillon devient suffisamment mou pour
10 permette à la bille de passer au travers de l'anneau sur une distance spécifiée.

Les résines tackifiantes sont d'origine naturelle ou synthétique. Les résines tackifiantes qui conviennent sont, par exemple, la colophane, les esters de colophane, la colophane hydrogénée, les polyterpènes et dérivés, les résines de pétroles aromatiques ou aliphatiques, les résines cycliques hydrogénées. Ces résines ont
15 typiquement une température de ramollissement bille anneau entre 25 et 180°C et de préférence entre 50 et 135°C. On peut également citer les dicyclopentadiènes.

Les adhésifs utilisés dans l'invention contiennent des cires permettant d'ajuster la fluidité, le temps ouvert et le temps de prise. Les cires peuvent être récupérées lors du raffinage de fractions pétrolières. Ce sont, par exemple, des cires
20 consistant essentiellement en hydrocarbures paraffiniques et contenant des quantités suffisantes d'hydrocarbures, ramifiés, cycliques et aromatiques pour être beaucoup moins cristallines que des paraffines. On peut aussi utiliser des cires synthétiques.

Avantageusement, les cires comprises dans les colles utilisées dans
25 l'invention ont une température de fusion supérieure à 50°C et de préférence entre 60 et 70°C.

Les HMA utilisés dans l'invention peuvent contenir des charges. A titre d'exemple de charges, on peut citer la silice, l'alumine, le verre, les billes de verre, les carbonates de calcium, les fibres et les hydroxydes métalliques. Ces charges ne
30 doivent pas réduire le tack, ni les propriétés mécaniques de la colle après son application.

Il est recommandé d'ajouter des stabilisants tels que des antioxydants.

Les adhésifs thermofusibles utilisés dans l'invention sont préparés par
35 mélange à l'état fondu à des températures de 130 à 200°C jusqu'à ce qu'on obtienne un mélange homogène. La durée de mélange peut être de l'ordre de 30 minutes à 3 heures. On peut utiliser les dispositifs habituels des thermoplastiques tels que des

extrudeuses, des cylindres, des mélangeurs Banbury ou Brabender ou des mélangeurs à hélice.

EXEMPLES :

5 On a utilisé les produits suivants :

Lotryl 40EH21 : copolymère éthylène/acrylate de 2-éthylhexyle avec une teneur en acrylate de 2-éthylhexyle de 40 % et un MFI de 21.

Lotryl 30EH65 : copolymère éthylène/acrylate de 2-éthylhexyle avec une teneur en acrylate de 2-éthylhexyle de 30 % et un MFI de 65.

10 **Lotryl 35BA40** : copolymère éthylène/acrylate de butyle avec une teneur en acrylate de butyle de 35 % et un MFI de 40.

Evatane 28-40 : copolymère éthylène/acétate de vinyle avec une teneur en acétate de vinyle de 28 % et un MFI de 40.

Scorez 5600 : résine tackifiante hydrocarbure aliphatique/aromatique d'EXXON.

15 **Sasol paraflint H2** : cire commercialisée par SCHUMAN SASOL.

Irganox 1010 : antioxydant phénolique de CIBA SPECIALITY CHEMICALS.

Le tableau 1 représente différentes compositions d'HMA nommées SB22 (HMA utilisé dans l'invention), SB32 (HMA utilisé dans l'invention), SB42 (comparatif 1) et SB52 (comparatif 2).

TABLEAU 1

COMPOSITION	SB22	SB32	SB42	SB52
Lotryl 40EH21	30			
Lotryl 30EH65		30		
Evatane 28-40			30	
Lotryl 35BA40				30
Scorez 5600	55	55	55	55
Sasol paraflint H2	15	15	15	15
Irganox 1010	0,2	0,2	0,2	0,2

25 Le tableau 2 présentent les propriétés de ces HMA. Nous rappelons qu'il y a défibrage lorsque les fibres du carton sont arrachées au moment de la déssolidarisation de deux panneaux de carton collés l'un à l'autre. Le défibrage caractérise donc

une adhésion forte des deux panneaux l'un à l'autre. Il y a glaçage lorsque la désolidarisation de deux panneaux de carton collés l'un à l'autre s'opère sans qu'il y ait défibrage. Le glaçage caractérise une adhésion moindre par rapport à précédemment.

5

TABLEAU 2

CARACTERISTIQUES	SB22	SB32	SB42	SB52
Viscosité Brookfield 170°C mPas	6900	2930	3200	3720
Point de ramollissement en °C	106	101	105	105
Point de trouble en °C	97	92	93	94
Temps ouvert en sec.	15	12 à 13	11 à 12	11 à 12
Temps de prise en sec.	7	5 à 6	7	8 à 9
SAFT en °C	87	84	82	81
PAFT en °C	82	76	72	74
Tenue basse température				
- 20 °C	défibrage	défibrage	léger défibrage	défibrage
- 30°C	défibrage	glaçage	glaçage	défibrage
- 40°C	défibrage	glaçage	glaçage	léger défibrage
- 50°C	défibrage	glaçage	glaçage	léger défibrage

On constate que les compositions de liants SB22 et SB32, comprenant de l'acrylate de 2-éthylhexyle, donnent de meilleurs résultats d'adhésion que le SB42 (comparatif 1) à -20°C. On constate également que le SB22 donne de meilleurs résultats d'adhésion que le SB52 (comparatif 2) à -40°C et à -50°C.

10

Il apparaît donc qu'à très basses températures (en dessous de -20°C), le SB22 permet une adhésion forte et invariable. Cette adhésion est meilleure à -40°C et -50°C à celle obtenue avec le SB52 (comparatif 2) à base d'acrylate de butyle (EBA) et de toute façon meilleure que celle obtenue avec le SB42 (comparatif 1) à base d'acétate de vinyle (EVA). Il apparaît également que le SB22 comprenant 40 % d'acrylate de 2-éthylhexyle donne une meilleure adhésion à partir de -30°C et ce jusqu'à -50°C que le SB32 comprenant 30 % d'acrylate de 2-éthylhexyle.

15

D'autre part, il apparaît que le HMA SB22 bénéficie d'un temps de prise meilleur que celui de l'HMA SB42 à base d'EVA et que le HMA SB32 bénéficie d'un temps de prise meilleur que celui de l'HMA SB42 ou que celui de l'HMA SB52. On

20

constate également que les temps ouverts des HMA SB22 et SB32 sont sensiblement plus longs que ceux des HMA SB42 et SB52.

Ces exemples permettent de mettre en évidence la supériorité des HMA comprenant de l'acrylate de 2-éthylhexyle par rapport aux HMA comprenant de l'acrylate de butyle ou de l'acétate de vinyle à des températures inférieures à -20°C.

REVENDICATIONS

1. Utilisation pour la fabrication d'articles d'un adhésif thermofusible (HMA) comprenant :

- 5 – 20 à 50 % en poids d'un copolymère (A) éthylène/acrylate de 2-éthylhexyle, ayant un MFI d'au moins 5 et comprenant 25 à 45 % en poids d'acrylate de 2-éthylhexyle ;
- 35 à 55 % en poids d'une résine tackifiante ou d'un mélange de résines tackifiantes ;
- 10 – 10 à 30 % en poids d'une cire;
- éventuellement des charges, des stabilisants et/ou des antioxydants.

2. Utilisation pour la fabrication d'articles d'un adhésif thermofusible (HMA) selon la revendication 1, ledit HMA ayant un temps ouvert compris entre 10 et 15 20 secondes, avantageusement entre 12 et 15 secondes et un temps de prise compris entre 1 et 10 secondes, avantageusement entre 5 et 7 secondes.

3. Emballage comprenant un adhésif thermofusible (HMA) comprenant :

- 20 – 20 à 50 % en poids d'un copolymère (A) éthylène/acrylate de 2-éthylhexyle, ayant un MFI d'au moins 5 et comprenant 25 à 45 % en poids d'acrylate de 2-éthylhexyle ;
- 35 à 55 % en poids d'une résine tackifiante ou d'un mélange de résines tackifiantes ;
- 10 à 30 % en poids d'une cire;
- 25 – éventuellement des charges, des stabilisants et/ou des antioxydants.

4. Emballage comprenant un adhésif thermofusible (HMA) selon la revendication 3, ledit HMA ayant un temps ouvert compris entre 10 et 20 secondes, avantageusement entre 12 et 15 secondes et un temps de prise compris entre 1 et 30 10 secondes, avantageusement entre 5 et 7 secondes.



2819821

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 600830
FR 0100944

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X, D	WO 99 25785 A (PIERROT JEAN MICHEL ;ATOCHÉM ELF SA (FR); LEBEZ JEAN (FR); RADIGON) 27 mai 1999 (1999-05-27) * tableaux 5-7 *	1-4	C09J123/08 C09J7/02
A	WO 97 12007 A (ATO FINDLEY SA ;DREYFUS THIERRY (FR); GODEC CATHERINE (FR); BAUDUI) 3 avril 1997 (1997-04-03) * page 2, ligne 36 * * page 3, ligne 20 - ligne 21 *	1-4	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.Cl.7)
			C09J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 septembre 2001		Schmidt, H	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			

2819821

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0100944 FA 600830**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 3-09-2001

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9925785 A	27-05-1999	AU 1241299 A	07-06-1999
		EP 0953025 A1	03-11-1999
		WO 9925785 A1	27-05-1999
WO 9712007 A	03-04-1997	FR 2739103 A1	28-03-1997
		AT 198617 T	15-01-2001
		AU 7087896 A	17-04-1997
		BR 9610692 A	06-07-1999
		CA 2230913 A1	03-04-1997
		CN 1197474 A	28-10-1998
		CZ 9800926 A3	15-07-1998
		DE 69611527 D1	15-02-2001
		DE 69611527 T2	13-06-2001
		EP 0852612 A1	15-07-1998
		WO 9712007 A1	03-04-1997
		HU 9900032 A2	28-04-1999
		JP 11512759 T	02-11-1999
		NO 981224 A	18-03-1998
		PL 325970 A1	17-08-1998
		SK 38598 A3	09-09-1998
		TR 9800554 T1	22-06-1998

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO)